

(19) Japanese Patent Office (JP)  
(12) Open patent official report (A)  
(11) Patent application public presentation  
Heisei 1-282207  
(43) Public presentation  
November 14, Heisei 1 (1989)  
(54) The name of invention  
The modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer  
(21) Application for patent  
Showa 63-113061  
(22) Application  
May 10, Showa 63 (1988)  
(72) Inventor  
Tokuji Inoue  
(71) Departure-from-a-country people  
Ube Industries, Ltd.

## Specification

### 1. Name of Invention

The modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer

### 2. Claim

The unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient which becomes an amorphous propylene - ethylene copolymer from unsaturated carboxylic acid with 3-10 carbon atoms, its acid anhydride, and its ester is the amorphous propylene - ethylene copolymer which carried out graft copolymerization,

(1)

A 71-95-mol % and ethylene ingredient has the propylene ingredient of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer in the 5-29-mol range of %,

(2)

The number average molecular weight of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer is in the range of 3500-30000,

(3)

The modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer to which the graft copolymerization of the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient is characterized by being a 0.1-40 weight part to 100 weight parts of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer.

### 3. Detailed Explanation of Invention

[Field of the Invention]

This invention relates to the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer excellent in adhesiveness, printing nature, and stainability which can be used as various resin as a modify agent of various resin in more detail about the modify(ed) new amorphous propylene - ethylene copolymer.

[Conventional technology and conventional Object of the Invention]

From the former, physical and improving [ of Poly olefin ] chemical nature are known by introducing a ketone machine, an aldehyde group, or a carboxyl group into amount poly olefin of high polymers, such as nonpolar polyethylene and polypropylene.

That is, by introducing the above-mentioned functional group into Poly olefin, adhesiveness with a polar substance is improved and printing nature and stainability are improved remarkably.

furthermore, amorphous propylene - ethylene -- as by-product in case, as for union, that it is random manufactures the random copolymer of polypropylene -- little profit -- -- an ethylene content -- at most 5 -- it is less than [ mol % ].

Moreover, subraw [ of the amorphous propylene - ethylene block copolymer ] is partially carried out at the time of block copolymer manufacture of polypropylene.

Although it is possible to manufacture the above-mentioned amorphous propylene - ethylene random copolymer by -- and setting the monomer brewing quantity of propylene and ethylene as the suitable range, it is not as by-product and most methods of manufacturing a 5-29 mol % [ of 71-95 mol % and ethylene contents of propylene contents ] amorphous propylene - ethylene random copolymer are not learned by the purpose production using a support type high activity catalyst.

Moreover, although the propylene - ethylene random copolymer of the above-mentioned quality of amorphism had a use as the materials of an asphalt modify agent, or materials of the hot melt adhesives combined with the adhesion agent, since it did not have a polar machine in molecule structure, the propylene - ethylene random copolymer of this quality of amorphism was not able to be used as hot melt adhesives etc., if independent.

Then, the appearance of the modify(ed) new amorphous propylene - ethylene copolymer which has a functional group in a molecule was demanded.

So, when various proposals are made from the former as a method of improving adhesiveness, for example, it improves the adhesiveness of polypropylene, the method of making polypropylene graft-ize the monomer which consists of unsaturated carboxylic acid or its derivative etc. is learned.

As the method of the graft-izing, the method (for example, Japanese Patent Publication No. 44-No. 15422 official report) of making it react for example, in the state of solution, the method (for example, Japanese Patent Publication No. 43-No. 18144 official report) of making it react in the

state of Slurry, the method (for example, Japanese Patent Publication No. 43-No. 27421 official report) of making it react in the state of melt, etc. are proposed.

The method of making it react by a molten state also in these

Therefore, although the dissolution re-precipitating method, the solvent sampling process (for example, Provisional-Publication-No. 54-No. 99193 official report), etc. were proposed as a method of removing an unreacted monomer, a solvent and poor solvent had to be used so much and there was a problem that operation was complicated and cost became high.

On the other hand, the liquefied denaturation ethylene system random copolymer to which the graft polymerization of the ethylene system random copolymer was carried out with unsaturated carboxylic acid is known as a typical thing of this molecular weight (Provisional-Publication-No. 61-No. 126120 official report).

An ethylene ingredient is 30-75-mol %, this denaturation ethylene system random copolymer has an alpha-olefin ingredient in the 25-70-mol range of %, and the use as materials of product made from polyamide is proposed (Provisional-Publication-No. 62-No. 11766 official report).

Moreover, although the method of blending the graft copolymer which denatured the ethylene - alpha-olefin copolymer with alpha and beta- unsaturated carboxylic acid or its derivative to ionomer resin in a Provisional-Publication-No. 60-No. 35043 official report is proposed, the ethylene content in the denaturation graft copolymer is about 70-95-mol %, and its ethylene content is high.

Moreover, if the atactic polypropylene (propylene 100 mol %) of a number average molecular weight 600-3000 is made to react with anhydrous Marlene acid, the denaturation object which contains a succinic anhydride machine 12-17% in 200-250DEGC and 6 hours is acquired, and, as for this, the use as the surface-active agent and motor oil additive of oil solubility is proposed (10 a polymer digest, 941 1936).

Moreover, an ATAKUTIKKU propylene - ethylene copolymer The ethylene content which, that it is well-known and generally, makes a subject heptane plasticization part in which separation refining is carried out by solvent extraction as an ATAKUTIKKU portion in the manufacture process of a propylene - ethylene block copolymer is 5-50% of the weight of a thing. The polymerization of the propylene is carried out to the bottom of existence of the catalyst containing 3 titanium chlorides and an organic aluminum compound. Next, the copolymerization of the propylene is carried out to ethylene under propylene polymer existence. publication that it is the portion of the solubility polymer which extracted this polymer with the fat fellows hydrocarbon solvent -- it is (Provisional-Publication-No. 57-No. 34032 official report) -- It is easy to become in [ the arrangement of propylene and ethylene ] blocking the molecule structure of this ATAKUTIKKU propylene - ethylene copolymer, and the atactic polymer as by-product has the large variation in quality, and it has the problem that there are many catalyst residual substances.

Therefore, the purpose of this invention is to offer the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer which can be used as the modify agent of various resin, or materials excellent in adhesiveness, printing nature, and stainability.

[The means and action] for solving a subject

The result in which these inventors examined many things about the amorphous propylene - ethylene copolymer,

This invention is the amorphous propylene - ethylene copolymer in which the unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient which was made based on the above-mentioned knowledge and becomes an amorphous propylene - ethylene copolymer from unsaturated carboxylic acid with 3-10 carbon atoms, its acid anhydride, and its ester carried out graft copolymerization,

(1)

A 71-95-mol % and ethylene ingredient has the propylene ingredient of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer in the 5-29-mol range of %,

(2)

The number average molecular weight of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer is in the range of 3500-30000,

(3)

The amorphous propylene - ethylene copolymer to which the graft copolymerization of the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient is characterized by being a 0.1-40 weight part to 100 weight parts of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer and by which property modification was carried out

Thing -- to offer.

The content of an ethylene ingredient has the content of the propylene ingredient of the amorphous propylene - ethylene copolymer in the amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed) in the 5-29-mol range of % 71-95%, and the content of an ethylene ingredient is 10-25 mol % of -- more preferably.

If the graft-ized reaction of the unsaturated carboxylic acid derivative with which an ethylene ingredient continues less than [ 5 mol % ] is difficult and exceeds 29-mol %, the viscosity of a reaction system will become high.

The purpose production of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer can be carried out by the random copolymerization reaction of propylene and ethylene.

That is, this amorphous propylene - ethylene copolymer is substantially manufactured using the high activity catalyst in which a non-decalcification process is possible by the purpose production to which random copolymerization of propylene and the ethylene is carried out highly.

And yield of the amorphous propylene - ethylene copolymer of the solubility which can extract this random copolymer by catalyst n- heptane, and is extracted is usually 80 % of the weight or more.

As a high activity catalyst in which a non-decalcification process is possible, the titanium support type solid catalyst which is used for the above-mentioned purpose production and which was made to support for a magnesium ingredient for example is mentioned substantially.

The amount of this catalyst used has the desirable range of propylene 1000- 1 million g/d-Cat., and it is 1000-500,000g/d-Cat. more preferably.

As reaction conditions for other, pressure 1-30 kg/cm<sup>2</sup>G, reaction temperature 10-100DEGC, and reaction time 10- 240 minutes are desirable.

The amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed) has the number average molecular weight of the amorphous propylene - ethylene copolymer in the range of 3500-30000, and is 5000-10000 more preferably.

If the characteristic as polymer is not demonstrated but a number average molecular weight exceeds 30000, it is not desirable on characteristic nature, such as the viscosity, for using as adhesives etc. at less than 3500.

In addition, a number average molecular weight can be measured by the method of common knowledge, such as gel permeation chromatography (GPC), for example.

The unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient which becomes the amorphous propylene - ethylene copolymer from three carbon atoms or the unsaturated carboxylic acid of 10, its acid anhydride, and its ester carries out the graft copolymerization of the amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed).

The range of the number of carbon atoms of the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient is 3-10, and it is 4-8 more preferably.

If the weld to polymer has the strong number of carbon atoms at less than three and the number of carbon exceeds 10, a graft reaction cannot occur easily.

As the unsaturated-carboxylic-acid derivative with which it -- and the number of carbon atoms consists of the unsaturated carboxylic acid of 3 or 10, its acid anhydride, and its ester,

For example, acrylic acid,

Methacrylic acid,

Maleic acid,

fumaric acid,

itaconic acid,

citraconic acid,

Tetra-hydro phthalic acid,

Unsaturated carboxylic acid, such as bicyclo (2.2.1) hepto -2- ene -5 and 6- dicarboxylic acid,

Anhydrous Maleic acid,

Anhydrous itaconic acid,

Anhydrous citraconic acid,

Tetrapod hydro phthalic anhydride,  
 The anhydride of unsaturated carboxylic acid, such as bicyclo (2.2.1) hepto -2- ene -5 and 6-  
 dicarboxylic acid anhydride,  
 Acrylic acid methyl,  
 Methacrylic acid methyl,  
 Maleic acid dimethyl,  
 Maleic acid monochrome methyl,  
 fumaric acid diethyl,  
 itaconic acid dimethyl,  
 citraconic acid diethyl,  
 Tetrapod hydro phthalic anhydride dimethyl,  
 The ester of unsaturated carboxylic acid, such as bicyclo (2.2.1) hepto -2- ene -5 and 6-  
 dicarboxylic acid dimethyl, is mentioned.

Maleic acid, itaconic acid, or these anhydrides are desirable also in these.

The graft rate of an unsaturated-carboxylic-acid derivative ingredient is a 0.1-40 weight part to 100  
 weight parts of the above-mentioned amorphous propylene - ethylene copolymer, and the  
 amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed) is a 0.5-20  
 weight part more preferably.

Under 0.1 weight part of many nature is inadequate, and if 40 weight parts are exceeded, it is usually difficult to obtain a product by the graft reaction.

In order to obtain the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer in the  
 above-mentioned graft rate, the amount of the unsaturated-carboxylic-acid derivative used which  
 consists of unsaturated carboxylic acid, its acid anhydride, and its ester has a desirable 0.1-50  
 weight part to an amorphous propylene - ethylene copolymer 100 weight part, and is a 0.4-40  
 weight part more preferably.

In below 0.1 weight part, the rate of a graft reaction is low, and since the rate of a reaction does not increase beyond from a fixed value, the use more than 50 weight parts is meaningless.

When performing a graft reaction in the state of solution, in order to advance a reaction easily, the  
 solvent of ketone, such as fat fellows hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as xylene,  
 and heptane, and acetone, is used suitably.

In use of a solvent, mixed solvents, such as a xylene - acetone system, are also employable.

The amount of the solvent used has the desirable rate of 200-1000 part to amorphous propylene - ethylene copolymer 100 part.

When there are too many amounts of solvents, it cannot but stop using the big thing of a reaction  
 machine, and if there are too few amounts of solvents, graft reaction velocity may become slow.

If distribution of the unsaturated carboxylic acid derivative which consists of unsaturated carboxylic acid, its acid anhydride, and its ester is agitated for 30-60 minutes in normal temperature under coexistence of a solvent and amorphous propylene - ethylene, it is effective.

In order to make such a distributed state system promote a graft reaction, a peroxide is usually added.

As such [ the decomposition temperature from which an organic peroxide is used, for example and especially the half-life becomes 1 minute as a peroxide / that the thing of the range of 120DEGC(s)-270DEGC is desirable and ] an organic peroxide,

There are organic peroxide and organic perester,  
more -- concrete -- for example

benzoylperoxide,  
dichlorobenzoylperoxide,  
dicumylperoxide,  
di -tert- butylperoxide,  
di -tert- butylperoxide,  
2, 5- dimethyl -2, 5- di (peroxybenzoate) HEKISHIN -3,  
1, 4- bis (tert- butylperoxyiso pro pill) benzene,  
lauroylperoxide,  
tert- butylper acetate,  
2, 5- dimethyl -2, 5- di (tert- butylperoxy) hexane,  
tert- butylperbenzoate,  
tert- butylperphenyl acetate,  
tert- butylperisobutyrate,  
tert- butylper -sec- OKUTOETO,  
tert- butylperpivalate,  
cumylperpivalate,  
tert- butylperoxybenzoate,  
And tert- butylperdi ethyl acetate is mentioned.

Also in this, it is benzoylperoxide,  
di -tert- butylperoxide,  
tert- butylperoxybenzoate is used suitably.

The amount of the peroxide used is the range of 0.05-10 part to amorphous propylene - ethylene copolymer 100 part, and its 0.15-9 part is desirable.

It is difficult to make it react to the ingredient of the unsaturated-carboxylic-acid derivative which consists of unsaturated carboxylic acid, its acid anhydride, and its ester in 0.05 or less parts, and in ten or more parts, since the main chain cutting of the trunk polymer of an amorphous propylene - ethylene copolymer etc. takes place and degradation advances, it is not desirable.

If the temperature of a graft reaction has desirable 115-200DEGC and reaction temperature is too low, it will become difficult to go on a graft reaction, and if too high, cutting of a trunk polymer molecule will take place.

reaction time -- 10 minute - -- it is 3-6 hours preferably for 8 hours.

Although you make it dissolve in remaining as it is or the organic solvent, and it may divide into the whole quantity or several times and you may add in a reaction system, as for a peroxide, it is desirable to add in the system with which modify samples, such as an amorphous propylene - ethylene copolymer, a solvent, and anhydrous Maleic acid, coexist.

After the completion of a graft reaction, the way the modify(ed) amorphous propylene - ethylene usually carries out removal separation of the unreacted modify sample by solvent extraction from a copolymer is adopted.

For example, when anhydrous Maleic acid is used as a modify sample, it dissociates from the amorphous propylene - ethylene copolymer by which anhydrous Maleic acid was modify(ed) by acetone in unreacted anhydrous Maleic acid using the character of soluble.

Such a modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer can be used as the modify agent of various resin, or various resin with which the characteristic excellent in adhesiveness, printing nature, and stainability is demanded.

The amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed) on the other hand can also manufacture a modify agent like an unmodified amorphous propylene - ethylene copolymer, a peroxide and anhydrous Maleic acid, or anhydrous itaconic acid by carrying out an extrusion mull under a solvent using a special extrusion machine like taper bis type NIDARUDA.

In this case, although operation is easy, the rate of a graft is low.

Hereafter, although a execution example explains the new amorphous propylene - ethylene copolymer by which property modification was carried out in shellfish object, this invention does not receive restriction at all according to these cases of the operation.

[Execution example]

Execution example 1

(1) Manufacture of an unmodified amorphous propylene - ethylene copolymer

First, after attaching the glass ampul which supplied 3mg (titanium content 5.2wt%) of titanium catalyst derivative ingredients made to support for a magnesium ingredient in autoclave of contents product 2L with a churning machine, nitrogen replaced the air in autoclave.

Subsequently, after teaching 1.5ml of 1.2mmol [ of triethyl aluminum ] n- heptane solution to autoclave, hydrogen gas was introduced into 1kg/cm<sup>2</sup>andC, 11kg/cm<sup>2</sup>andC, and liquid propylene 1100ml were introduced into autoclave for ethylene, and autoclave was made to vibrate.



Churning after temperature rise was started for the contents thing of autoclave to 65DEGC(s) after that, the above-mentioned glass ampul was crushed, and the copolymerization reaction of propylene and ethylene was performed at this temperature for 1 hour.

Unreacted propylene was left after the polymerization reaction end, n- heptane of abbreviation 1L was introduced and agitated, and n- heptane reaction mixture was taken out.

This n- heptane reaction mixture was taught to the rotary evaporator, and distillation removal of n- heptane was carried out under heating.

The quantity of production of the obtained copolymer was 74000 g/g-Cat.hr.

When the propylene content of this copolymer was analyzed by  $^1\text{H-NMR}$ , the 84.0-mol % and ethylene content was 15.2-mol %.

When 5g of this copolymer was precisely weigh(ed) and it extracted by solvent n- heptane for 20 hours using the Sox Leh extraction machine, the quantity of the extracted copolymer was 54.2 % of the weight.

obtain and get -- the value of 5800 was acquired when the number average molecular weight of the above-mentioned copolymer was measured by GPC.

## (2) Manufacture of the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer

Repeating operation of decompressing an inside to 1mmHg after putting 300g of unmodified amorphous propylene - ethylene copolymers manufactured by the above-mentioned method into 1L reactor glass [ with a churning machine ] and pressurizing under the nitrogen atmosphere of 0.2kg/cd-G for 0.1 hours, 10 times, after an operation end holds the inside of a reactor under nitrogen atmosphere.

Next, the contents thing of a reactor was temperature rise(ed) to 160DEGC(s), and 15g of anhydrous Maleic acid heated to 60DEGC(s) with which two dropping lows are filled up beforehand, and di -tert- butylperoxide 3g were gradually dropped over 3 hours.

The reaction was performed at this temperature after dropping for further 3 hours, and the reactor was succeedingly temperature rise(ed) to 180DEGC(s).

The appropriate back, in order to remove unreacted anhydrous Maleic acid, it decompressed to 0.5mmHg(s), and the reactor was held under the decompression.

After removing anhydrous Maleic acid, acetone 1L was added to the reaction product, it heated to 50DEGC, and the reaction product was fully separated after washing.

The amorphous propylene - ethylene copolymer which repeated this operation 3 times and was modify(ed) was obtained.

As a result of measuring the infrared spectrum of the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer, the clear peak which originates in anhydrous Maleic acid 1785cm<sup>-1</sup> and 1860cm<sup>-1</sup> was observed, and it became clear that anhydrous Maleic acid was introduced into a copolymer.

Furthermore, as a result of an infrared spectrum's performing a quantitative analysis, the rate of a graft of the anhydrous Maleic acid ingredient in the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer (quantity percentage of the anhydrous Maleic acid by which the graft was carried out to copolymer 100 part) (graft rate) was 3.6%.

Moreover, the number average molecular weight by GPC was 5380.

#### Execution example 2

In this execution example, the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer was manufactured as following.

The amorphous propylene - ethylene copolymer modify(ed) like the execution example 1 was manufactured except having set brewing quantity of anhydrous Maleic acid to 30g.

The rate of a graft of anhydrous Maleic acid was 6.9%.

#### Execution example 3

In this execution example, the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer was manufactured as following.

80g [ of unmodified amorphous propylene - ethylene copolymers manufactured in the execution example 1 ], 32g [ of anhydrous Maleic acid ], and xylene 600ml was added in the reactor of 1L, and nitrogen substitution of the inside was fully carried out.

Subsequently, the contents thing was temperature rise(ed) to 120DEGC(s) and the solution which contains benzoylperoxide 3g in 80ml of 1:1 mixture solvents of acetone and xylene was dropped over 1 hour.

Then, after making it react by 120DEGC for 4 hours, acetone 300ml was added to the reaction product, the reaction product was washed enough, and unreacted anhydrous Maleic acid was removed.

Thus, the rate of a graft of the anhydrous Maleic acid of the obtained amorphous propylene - ethylene copolymer which was modify(ed) was 2.02%.

#### Execution example 4

In this execution example, the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer was manufactured as following.

The graft reaction was performed to the unmodified amorphous propylene - ethylene copolymer manufactured in the execution example 1 using taper bis type NIDARUDA (product made from the Kasakake Kako Laboratory) by mixing in proportion of anhydrous itaconic acid 0.4phr and tert- butylperoxybenzoate 0.2phr, and carrying out a melt mull under the temperature of 173DEGC.

The reaction product was acquired by repeating operation of re-precipitate(ing) with acetone, 3 times, after making it melt by heat paraxylene.

The reaction product washed and acquired was acquired as a modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer by making it dry with the vacuum dryer of 60DEGC for 20 hours.

Thus, the peak to which the infrared spectrum of the obtained amorphous propylene - ethylene copolymer originates in anhydrous itaconic acid 1794cm-1 was observed.

As a result of an infrared spectrum's performing a quantitative analysis, the rate of a graft of the anhydrous itaconic acid in the amorphous propylene - ethylene copolymer by which modify was carried out [ above-mentioned ] was 0.15%.

The example 1 of use

Next, the performance as hot melt adhesives of an amorphous propylene - ethylene copolymer in which each execution example which were obtained by carrying out was modify(ed) was examined as following as mentioned above.

The amorphous propylene - ethylene copolymer by which the execution example 1 which melt(ed) on the PET film (miler sheet by the circle 1 paper industrial company) with a commercial thickness of 25micro was modify(ed) was applied by the thickness of 60micro.

Besides the 25-micro-thick PET film was piled up, hot melt adhesion was performed under 120DEGC, 3kg/cm2, and the press conditions for 10 seconds, and the sample of the lamination film was manufactured.

This cut film in the shape of [ of 2mm width ] strip of paper by making it rival, and according to T Peel method exfoliation examination was performed.

It is 25DEGC as a result of measuring the adhesion intensity of the sample under the conditions of the exfoliation speed 300 mm/min.

The adhesion intensity which can be set was 4.0kg / 25mm.

Moreover, the performance as hot melt adhesives of an amorphous propylene - ethylene copolymer unmodified as an example of comparison was examined.

Adhesion intensity was 0.1, when this examination performed the same operation as the example 1 of use except having used the unmodified amorphous propylene - ethylene copolymer obtained in the execution example 1 and adhesion intensity was measured.

it turns out that the amorphous propylene - ethylene copolymer by which this execution example was modify(ed) is markedly boiled as compared with an unmodified amorphous propylene - ethylene copolymer, and adhesion intensity is improving so that clearly also from the above-mentioned result.

The example 2-4 of use

except having used the modify(ed) amorphous propylene - ethylene copolymer which is mentioned as a execution example 2-4 and which was modify(ed), it came out completely like the example 1 of use, the adhesion film was created, the adhesion intensity in 25DEGC was measured, and the value shown in the next table was acquired

It turns out that adhesion intensity is improving to markedly like [ execution example / 2-4 ] a execution example 1 so that clearly from these results.

使用例	使用したサンプル	粘着強度 kg / 25mm
2	実施例 2 のサンプル	4.2
3	実施例 3 のサンプル	3.8
4	実施例 4 のサンプル	2.9

[The effect of invention]

The amorphous propylene - ethylene copolymer by which this invention was modify(ed) can be used as the modify agent of various resin, or resin excellent in adhesiveness, printing nature, and stainability.

Applicant for a patent  
Ube Industries, Ltd.  
Representative  
Patent attorney  
Osamu Hajima

③ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報(A) 平1-282207

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 255/04  
C 08 F 255/04  
220:02

識別記号  
MQF

庁内整理番号  
6609-4J

⑦ 公開 平成1年(1989)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑧ 発明の名称 改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体

⑨ 特 願 昭63-113067

⑩ 出 願 昭63(1988)5月10日

⑪ 発 明 者 井 上 篤 司 東京都港区赤坂1丁目12番32号 宇都興産株式会社東京本社内

⑫ 出 願 人 宇 都 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

⑬ 代 理 人 弁 理 士 羽 島 修

明 細 書

1. 発明の名称

改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体

2. 特許請求の範囲

非晶質プロピレン-エチレン共重合体に炭素原子数3~10の不飽和カルボン酸、その脂肪酸水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分がグラフト共重合した非晶質プロピレン-エチレン共重合体であって、

(1)上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン成分が71~95モル%およびエチレン成分が5~29モル%の範囲にあり、

(2)上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体の数平均分子量が3500~30000の範囲にある、

前記不飽和カルボン酸誘導体成分のグラフト割合が、上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体の100重量部に対して、0.1~40重量部である

ことを特徴とする改質された非晶質プロピレン-

エチレン共重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体に関し、更に詳しくは、各種樹脂の改質剤として、接着性、印刷性および染色性に優れた各種樹脂として使用することのできる改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

従来から、無極性の、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子量ポリオレフィンに、ケトン基、アルデヒド基またはカルボキシ基を導入することにより、ポリオレフィンの物理的、化学的性質を改善することは知られている。すなわち、上記官能基をポリオレフィンに導入することにより、極性物質との接着性が改良され、印刷性および染色性が著しく改良される。

既に非晶質のプロピレン-エチレンランダム共重合体は、ポリプロピレンのランダム共重合体を

製造する時の副産品として少量得られているが、エチレン含有量は、多くても5モル%以下である。

また、非晶質のプロピレン-エチレンブロック共重合体も、ポリプロピレンのブロック共重合体製造時に部分的に副生される。

而して、プロピレンとエチレンのモノマー仕込量を適当な範囲に決定することによって、上記の非晶質プロピレン-エチレンランダム共重合体を製造することは可能であるが、副産品としてではなく、選択型の高活性触媒を用いた目的生産によって、プロピレン含量71~95モル%、エチレン含量5~29モル%の非晶質プロピレン-エチレンランダム共重合体を製造する方法は、殆ど知られていない。

また、上記非晶質のプロピレン-エチレンランダム共重合体は、アスファルト改質剤の原料として、あるいは粘着剤と組み合わせたホットノルト接着剤の原料等としての用途があるものの、高品質のプロピレン-エチレンランダム共重合体は分子構造中に活性基をもたないため、単独では水

ソルトノルト接着剤等として使用することができなかった。そこで、分子中に官能基を有する新規な改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体の出現が望まれていた。

そこで活性性を改良する方法として、従来から種々の提案がなされており、例えば、ポリプロピレンの酸溶性を改良する場合には、不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーをポリプロピレンにグラフト化させる方法などが知られている。

そのグラフト化の方法として、例えば溶融状態で反応させる方法（例えば、特公開44-15422号公報）、スラリー状態で反応させる方法（例えば、特公開43-18144号公報）および溶液状態で反応させる方法（例えば、特公開43-27821号公報）等が提案されている。これらの中でも溶液状態で反応させる方法は、抽出液を用いるため操作が簡単であるという優位性があるものの、グラフト割合が通常数%以下と少なく、また得られた活性ポリマーには未反応モノマ

ーが残存し、この残存モノマー量が多いと接着性が充分でなく、またシート、フィルム、中空成形等の成形時にモノマーが気泡となって発生するという問題点がある。

そのため、未反応モノマーを除去する方法として溶解再沈澱法、溶融抽出法（例えば、特公開54-99193号公報）等が提案されているが、溶媒や設備を多量に使用しなくてはならず、操作が煩雑でコストが高くなるという問題があった。

一方、低分子量の代表的なものとして、エチレン系ランダム共重合体を不飽和カルボン酸等でグラフト反応させた液状の酸性エチレン系ランダム共重合体が知られている（特公開61-126120号公報）。この酸性エチレン系ランダム共重合体はエチレン成分が30~75モル%で、 $\alpha$ -オレフィン成分が25~70モル%の範囲にあり、ポリアミド組成物の原料としての用途が提案されている（特公開62-11766号公報）。

また、特公開60-35043号公報には、アノモノマー以外に、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共

重合体を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体により酸性にしたグラフト共重合体をブレンドする方法が開示されているが、その酸性グラフト共重合体中のエチレン含有量は、約70~95モル%で、エチレン含有量が低いものである。

また、数平均分子量400~3000のアタクチックポリプロピレン（プロピレン100モル%）を無水マレイン酸と反応させると、250~250℃、6時間で無水コハク酸基を12~17%含有する酸重合体が得られ、これは油溶性の界面活性剤およびモーター油添加物としての用途が提案されている（ポリマーダイジェスト 1094(1984)）。

また、アタクチックプロピレン-エチレン共重合体は、公知であり、一添にプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造過程でアタクチック部分として、溶剤抽出によって分離副生されるヘプタン可溶部分を主体とするエチレン含量が5~50重量%のもので、三酸化チタンと有機アルミニウム化合物を含む触媒の存在下にプロピレンを電

合し、次にプロピレン重合体存在下でエチレンとプロピレンを共重合させ、この重合体を脂肪族炭化水素溶媒で抽出した可溶性重合体の部分であるという記載がある(特開昭57-94032号公報)が、該アタクチックプロピレン-エチレン共重合体の分子構造は、プロピレンとエチレンの配列がブロック的になりやすく、副産品としてのアタクチックポリマーは、品質のばらつきが大きく、融点残渣が多いという問題点を有している。

従って、本発明の目的は、各種樹脂の改質剤として、あるいは接着性、印刷性および染色性に優れた型版として使用することができる改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を提供することにある。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明者は、非晶質プロピレン-エチレン共重合体について種々検討した結果、非晶質プロピレン-エチレン共重合体におけるエチレン成分、及び数平均分子量が、それぞれ特定の範囲にあり、且つ不飽和カルボン酸誘導体が成分のグラフト剤

が特定範囲にあるものが、上記目的を達成し得ることを知見した。

本発明は、上記の知見に基づいてなされたもので、

非晶質プロピレン-エチレン共重合体に炭素原子数3~10の不飽和カルボン酸、その酸酐水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分がグラフト共重合した非晶質プロピレン-エチレン共重合体であって、

(1)上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン成分が71~95モル%およびエチレン成分が5~29モル%の範囲にあり、

(2)上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体の数平均分子量が3500~30000の範囲にあり、

(3)上記不飽和カルボン酸誘導体成分のグラフト割合が、上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体の100重量部に對して、0.1~40重量部である

ことを特徴とする改質された非晶質プロピレン-

エチレン共重合体

を提供するものである。

本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体における非晶質プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン成分の含有量が71~95%、エチレン成分の含有量が5~29モル%の範囲にあり、より好ましくはエチレン成分の含有量が10~25モル%である。エチレン成分が5モル%未満では使用する不飽和カルボン酸誘導体のグラフト化反応が困難であり、また20モル%を超えると、反応系の粘度が高くなる。上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、プロピレンとエチレンのランダム共重合反応によって生成することができる。つまり、該非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、実質的に無溶媒プロセスが可能な高活性触媒を用いて、プロピレンとエチレンとを溶媒にランダム共重合させる目的の範囲によって製造されたものである。そして、該ランダム共重合体は溶媒α-ヘプタンによって抽出することができ、抽出される可溶性の非晶質プロピレ

ン-エチレン共重合体の収率は、通常80重量%以上である。上記目的生産に用いられる実質的に無溶媒プロセスが可能な高活性触媒としては、たとえばマグネシウム成分に担持させたチタン塩持担型触媒が挙げられる。該触媒の使用量は、プロピレン1000~100万g/g-Cat.の範囲が好ましく、より好ましくは1000~50万g/g-Cat.である。その他の反応条件として、圧力1~80kg/cm<sup>2</sup>、反応温度10~100℃、反応時間10~240分が好ましい。

本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、その非晶質プロピレン-エチレン共重合体の数平均分子量が3500~30000の範囲にあり、より好ましくは5000~10000である。数平均分子量が3500未満では、ポリマーとしての特性が発現せず、30000を超えると接着剤などとして用いるには粘度等の物性上好ましくない。尚、数平均分子量は、例えば、ゲル-パーミエーション-クロマトグラフィー(GPC)など周知の方法によって測定すること

がである。本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、その非晶質プロピレン-エチレン共重合体に炭素原子数3ないし10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分がグラフト重合したものである。

上記不飽和カルボン酸誘導体成分の炭素原子数は3~10の範囲であり、より好ましくは4~8である。炭素原子数が3未満ではポリマーへの着量が低く、炭素数が10を超えるとグラフト反応が起こりにくい。

而して、炭素原子数が3ないし10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ(2, 2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ(2,

2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸ジメチル、メタクリル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチルフマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ

(2, 2, 1)ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸のエステルが挙げられる。これらの中でもマレイン酸、イタコン酸またはこれらの無水物が好ましい。本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、不飽和カルボン酸誘導体成分のグラフト割合が、上記非晶質プロピレン-エチレン共重合体の100重量部に対して、0.1~40重量部で、より好ましくは0.5~20重量部である。0.1重量部未満では粘性が不十分であり、40重量部を超えるとグラフト反応によって製品を得ることが通常困難である。

上記グラフト割合にある改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を得るためには、不飽

和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体の使用量は、非晶質プロピレン-エチレン共重合体100重量部に対して0.1~50重量部が好ましく、より好ましくは0.4~40重量部である。0.1重量部以下では、グラフト反応率が低く、50重量部以上の使用は、反応率が一定値以上より増加しないので無意味である。熔融状態でグラフト反応を行う場合には、反応を容易に進行させるためにキシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、アセトン等のケトン系の溶媒が好適に使用される。溶媒の使用にあたっては、キシレン-アセトン系等の混合溶媒も採用することもある。溶媒の使用量は、非晶質プロピレン-エチレン共重合体100部に対して、200~1000部の割合が好ましい。溶媒量が多すぎると反応槽の大きなものを使用せざるを得なくなり、溶媒量が少すぎるとグラフト反応速度が遅くなる場合がある。

不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体の分散は、

溶媒と非晶質プロピレン-エチレンの共存下で高温で30~60分間維持すると効果的である。このような分散状態に、グラフト反応を促進させるために、過酸化物が添加される。

過酸化物としては、例えば有機過酸化物が使用され、特にその半減期が1分となる分解温度が20℃~270℃の範囲のものが好ましく、このような有機過酸化物としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステルがあり、より具体的には、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジフェニルペルオキシド、*tert*-butylペルオキシド、*tert*-butyl-*tert*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキサン-3, 1, 4-ビス(*tert*-ブチルペルオキシシノプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルアセート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルペルベンゾエート、*tert*-ブチルペルフェニルアセート、*tert*-ブチルペルイソブチレート、



tert-ブチルペル-sec-オクタンエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテートが挙げられる。この中でも、ベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエートが好適に使用される。

過酸化物の使用量は、非晶質プロピレン-エチレン共重合体100部に対して、0.05~10部の範囲であり、0.15~8部が好ましい。

0.05部以下では、不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体の充分に反応させることが困難であり、10部以上では非晶質プロピレン-エチレン共重合体の幹ポリマーの主鎖切断等が起り、劣化が進行するので、好ましくない。

グラフト反応の温度は、115~200℃が望ましく、反応温度が低すぎるとグラフト反応が進行困難となり、高すぎると、幹ポリマー分子の切断が起こつたりする。反応時間は10分~8時間、

好ましくは3~6時間である。

過酸化物は、そのまゝ、あるいは有機溶剤に溶解せしめて反応系に少量あるいは微量に分割して添加してもよいが、非晶質プロピレン-エチレン共重合体、樹脂、無水マレイン酸等の改質試料が共存する系に添加することが望ましい。

グラフト反応完了後は、通常未反応改質試料を改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体から増溶抽出により除去分離する方法が採用される。例えば、改質試料として無水マレイン酸を使用した場合は、無水マレイン酸がアセトンに可溶という性質を利用して、未反応の無水マレイン酸を改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体から分離する。

このような改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、各種用途の改質剤として、あるいは接着剤、印刷性および染色性に優れた特性の要求される各種樹脂として利用することができる。

一方、本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、チーバースクリュー型ニー

ダールダーのような特殊な押出機を用いて、未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体、過酸化物および無水マレイン酸、あるいは無水イタコン酸のような改質剤を槽内で押出混練することによって製造することも可能である。

この場合は、操作が簡便であるものの、グラフト率が低い。

以下、新規な改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。

〔実施例〕

〔実施例1〕

①未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体の製造

まず、図1に示す内容積2Lのオートクレーブ内にマグネシウム成分に相当させたナタン阻性触媒成分3g(ナタン含有量5.2wt%)を投入したガラスアンブルを取り付けた後、オートクレーブ内の空気を真空中で脱出した。次いで、ト

リエタルアルミニウム1.2ミリモルのn-ヘプタン溶液1.5ccをオートクレーブに仕込んだ後、水素ガスを1kg/cm<sup>2</sup>・G、エチレンを11kg/cm<sup>2</sup>・G、液体プロピレン1100ccをオートクレーブに導入してオートクレーブを振盪させた。その後オートクレーブ内容物を65℃に昇温後、攪拌を開始して上記ガラスアンブルを破砕し、同温度で1時間プロピレンとエチレンの共重合反応を行った。

重合反応終了後、未反応のプロピレンを放出し、約1Lのn-ヘプタンを導入して攪拌し、n-ヘプタン反応混合物を取り出した。このn-ヘプタン反応混合物をロータリーエバポレーターに仕込み、加熱下でn-ヘプタンを蒸留除去した。

得られた共重合体の生産量は、74000g/g・Cat.hrであった。

この共重合体のプロピレン含有量は<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、84.0モル%、エチレン含有量は15.2モル%であった。

この共重合体5gを精製し、ソックスレー抽出

器を用いて総量  $n$ -ヘプタンで20時間抽出したところ、抽出された共重合体の量は34.2重量%であった。

得られた上記共重合体の数平均分子量をGPCにより測定したところ、5800の値を得た。

④改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体の製造

既述特許ガラス製の1リットルリアクターに上述の方法によって製造した未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体300gを入れ、0.2g/cm<sup>3</sup>の窒素雰囲気下で0.1時間加圧した後、内部を100kPaに減圧するという操作を10回繰り返す。操作終了後はリアクター内部を窒素雰囲気下に保持する。次にリアクターの内容物を160℃に昇温し、2滴の滴下ポートに予め充填してある60℃に加熱した無水マレイン酸15g、およびジ- $\alpha$ -ナフチルペルオキシド3gを3時間かけて徐々に滴下した。滴下後、同温度で更に3時間反応を行い、引き続きリアクターを180℃に昇温した。然る後、未反応の無水マレイン酸を除去す

るために0.5cmHgに減圧し、その減圧下にリアクターを保持した。無水マレイン酸を除去した後、反応生成物にアセトン1gを加えて、50℃に加熱し、反応生成物を充分に洗浄後、分離した。この操作を3回繰り返す、改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を得た。

改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体の赤外線スペクトルを測定した結果、1785cm<sup>-1</sup>と1860cm<sup>-1</sup>に無水マレイン酸に起因する明瞭なピークが観察され、共重合体中に無水マレイン酸が導入されていることが判明した。

更に、赤外線スペクトルにより定量分析を行った結果、改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体中の無水マレイン酸成分のグラフト率（共重合体100部に対してグラフトされた無水マレイン酸の重量百分率）（グラフト割合）は3.6%であった。また、GPCによる数平均分子量は、5880であった。

#### 実施例2

本実施例では、改質された非晶質プロピレン-

エチレン共重合体を次の如く製造した。

無水マレイン酸の仕込量を30gにした以外は、実施例1と同様にして改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体の製造を行った。

無水マレイン酸のグラフト率は、6.9%であった。

#### 実施例3

本実施例では、改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を次の如く製造した。

実施例1で製造した未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体80g、無水マレイン酸32g、キシレン600ccを12のリアクター内に加入、内部を充分に窒素置換した。次いで内容物を120℃に昇温し、アセトンとキシレンの1:1混合溶液80ccにベンゾイルペルオキシド8gを含む溶液を1時間かけて滴下した。その後、120℃で4時間反応させた後、反応生成物にアセトン100ccを加えて、反応生成物を充分洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。

このようにして得られた改質された非晶質プロ

ピレン-エチレン共重合体中の無水マレイン酸のグラフト率は、2.02%であった。

#### 実施例4

本実施例では、改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を次の如く製造した。

ターバースクリュー型ニーダー-グー（三井化学研究所製）を用いて、実施例1で製造した未改質のプロピレン-エチレン共重合体に対して、無水イタコン酸0.4phr、 $\alpha$ -ナフチルペルオキシベンゾエート0.2phrの割合に混合し、173℃の温度で待機加熱することによって、グラフト反応を行った。反応生成物は、熱バッチレンで溶解させた後、アセトンで再沈する操作を3回反復することによって得た。洗浄して得られた反応生成物は、60℃の真空乾燥器で20時間乾燥させることにより、改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体として得られた。このようにして得られた非晶質プロピレン-エチレン共重合体の赤外線スペクトルは、1794cm<sup>-1</sup>に無水イタコン酸に起因するピークが観察された。

赤外線スペクトルにより定分析を行った結果、上記改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体中の無水イタコン酸のグラフト率は、0.15%であった。

#### 使用例1

次に、上述の如くして得られた各実施例の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体のホットメルト接着剤としての性能を次の如く試験した。

市販の厚さ25μのPETフィルム（丸一紙工株式会社マイラシート）の上に溶融した実施例1の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を60μの厚さで塗布した。

この上に厚さ25μのPETフィルムを重ね、120℃、3kg/cm<sup>2</sup>、10秒間のプレス条件下でホットメルト接着剤を行って、積層フィルムのサンプルを試作した。この貼り合わせフィルムは25mmの短冊状に切断し、Tピール法による剥離試験を行った。その剥離速度300mm/minの条件下でのサンプルの接着強度を測定した結果、25

℃に於ける接着強度は、4.0kg/25mmであった。

また、比較例として未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体のホットメルト接着剤としての性能を試験した。該試験は、実施例1で得られた未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体を用いた以外は、使用例1と同様の操作を行って、接着強度を測定したところ、接着強度は0.1であった。

上記結果からも明らかな如く、本実施例の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は未改質の非晶質プロピレン-エチレン共重合体に比較して格段に接着強度が向上していることが判る。

#### 使用例2～4

実施例2～4に於ける改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体を用いた以外は、使用例1と全く同様にして積層フィルムを作成し、25℃に於ける接着強度を測定し、次の表に示す値を得た。

これらの結果から明らかな如く、実施例2～4についても実施例1と同様接着強度が格段に向上

していることが判る。

使用例	使用したサンプル	接着強度 kg/25mm
2	実施例2のサンプル	4.2
3	実施例3のサンプル	3.8
4	実施例4のサンプル	2.9

#### 〔発明の効果〕

本発明の改質された非晶質プロピレン-エチレン共重合体は、各種樹脂の改質剤として、あるいは接着剤、印刷性および熱感性に優れた樹脂として使用することができる。

特許出願人 宇部興産株式会社

代理人 弁護士 羽 鳥 修

